第29卷 第4期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 4
2015 年 4 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2015

石蜡/不同粒径膨胀石墨复合相变储热材料的制备和性能*

田云峰 李 珍 王 洋 曾 萍 姜凌艺

(中国地质大学材料与化学学院 武汉 430074)

摘 要 用熔融共混法制备石蜡/不同粒径膨胀石墨复合相变储热材料, 对样品进行XRD、FT-IR、SEM、DSC和LFA表征分析, 研究了不同粒径膨胀石墨的质量比例对复合相变储热材料性能的影响。结果表明: 随着小粒径膨胀石墨含量的增加, 复合相变储热材料的热扩散系数先增大后减小。在大小粒径膨胀石墨质量比例为9∶1时, 石蜡充分利用了大小粒径膨胀石墨的镶嵌式空间结构, 复合相变材料的热扩散系数为1.964×10^{-6} m^2/s, 比纯石蜡提高了22倍, 相变潜热为144.2 J/g。

关键词 复合材料, 大小粒径膨胀石墨, 石蜡, 镶嵌结构, 相变储热材料

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2015)04-0262-07

Preparation and Performance of a Phase Change Heat Storage Composite of Paraffin/Different Particle Sized Expanded Graphite

TIAN Yunfeng LI Zhen** WANG Yang ZENG Ping JIANG Lingyi

(Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

*Supported by National Undergraduate Innovative Training Project No. 201310491014.

Manuscript received March 31, 2014; in revised form December 2, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (027)67884283, E-mail: zhenli@cug.edu.cn

ABSTRACT As phase change heat storage material (PCM), composites of paraffin/expanded graphite of different particle sizes (DPS-EG) were prepared by melt blending method, which were then characterized by means of XRD, FT-IR, SEM, DSC and LFA. The effect of mass fraction of DPS-EG on performance of the composite PCM was studied. Results show that the thermal diffusivity of the composite PCM increased first and then decreased with the increasing mass fraction of small particle sized EG. When the ratio of mass fraction for large sized ones to the small ones of the DPS-EG was 9:1, paraffin may be allowed to fill fully into the free space of the mosaic structure of DPS-EG. The thermal diffusivity of the composite PCM was up to 1.964×10^{-6} m^2/s, 22 times higher than that of pure paraffin, while its latent heat was 144.2 J/g.

KEY WORDS composite materials, expanded graphite with different particle sizes, paraffin, mosaic structure, phase change heat storage material

随着能源危机的出现, 能源的有效利用越来越受到人们的关注。热能储存技术是一种行之有效的提高能源利用率、保护环境的重要技术, 使用相变材料储热可节能和提高效率[1-3]。在各种相变储热介质中, 石蜡具有相变潜热大、固-液相变过程容积变化小、热稳定性好、无过冷现象和价格低廉等优点, 成为中、低温储热技术中广泛应用的相变储热材料。但是单纯的石蜡相变材料导热性能差、储热慢, 在相变温度上为液体从而容易渗漏[4]。研究者们用多种方法提高石蜡的导热系数, 包括添加翅片、金属粒子、纳微米级高导热物质的颗粒如纳米铜. 纳米氧化铝等[5-7], 以及进行胶囊封装、使用金属泡沫和组合相变材料[8-10]。

近年来, 用碳材料提高储热材料的导热性能成为国内外学者研究的热点。在所用的材料中, 石墨和膨胀石墨(以下用EG代替)最为典型[11-15]。EG不仅具有天然石墨的导热性好、耐腐蚀、耐高温、自润滑性好、摩擦系数小以及无毒无害等特性, 还有表面能高、比表面积大、吸附力强等优点[12]。Xia等[13]将

* 全国大学生创新创业训练项目201310491014资助。
2014年3月31日收到初稿; 2014年12月2日收到修改稿。
本文联系人: 李 珍, 教授

石蜡吸附在具有多孔结构的EG内, 利用EG的高热导率提高石蜡的导热能力。胡小冬[14]等在石蜡中添加EG, 获得了良导热的定形相变储热材料。而Sari等[15]研究了EG的添加量对相变储热材料导热系数的影响。但是, 目前人们仅限于利用大粒径EG的多孔性和吸附性来制备定形复合相变储热材料, 而在使用大小粒径EG嵌合相变材料方面鲜有研究。本文以石蜡为相变储热介质, 以大粒径EG为骨架, 小粒径EG与熔融石蜡进行充分混合后再与大粒径EG吸附复合, 制备石蜡-大小粒径EG复合相变储热材料, 研究大小粒径EG的不同比例对所制备复合相变储热材料的结构与性能的影响。

1 实验方法

1.1 膨胀石墨的制备

实验用试剂, 均为分析纯: 天然鳞片石墨(①40目−80目, ②>200目), 固体石蜡(熔点56−58℃), 浓磷酸、高氯酸, 高锰酸钾, 无水乙醇。

按一定配比称取预处理的石墨、高锰酸钾, 用量筒依次量取磷酸、高氯酸, 装入锥形瓶。将高锰酸钾、石墨依次倒入锥形瓶中, 搅拌均匀后进行40 kHz超声(KQ-100E超声波清洗器)乳化40 min, 然后30℃水浴60 min, 最后水洗抽滤至中性, 在50℃干燥1 d后得到可膨胀石墨。每次称取1 g可膨胀石墨, 将其在微波炉(Midea, MP23C-BF)中微波膨胀60 s后得到EG, 测量其膨胀容积(mL/g) [16]。

1.2 复合相变储热材料的制备

制备复合相变储热材料的工艺流程, 见图1。具体步骤为: 复合相变储热材料的总质量为10 g。称取9 g固体石蜡并将其熔化, 大小粒径EG的总质量为1 g。按表1的比例加入小粒径的膨胀石墨(以下以EG-2代替), 超声10 min后再加入大粒径膨胀石墨(以下以EG-1代替), 吸附搅拌20 min后取出, 得到复合相变储热材料, 自然固化后进行表征。

1.3 测试表征

按GB10698-89测定实验中制备的EG在特定温度下的膨胀容积; 采用D8-Focus型X射线衍射仪测定样品XRD图谱, 测试条件为: CuK_α靶, 管电压30 kV, 扫速5°/min, 扫描范围2θ=5°−80°。将复合相变材料压成薄片进行测试; 用Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪测定样品的红外光谱, KBr压片, 测试范围400−4000cm^{-1}; 用Quanta 200扫描电镜(SEM)对EG和复合相变储热材料的微观形态进行表征; 用Canon PC1251照相机微距拍摄复合相变储热材料; 用Netzsch STA 409 PC /PG DSC差示扫描量热仪对复合相变储热材料的相变温度和相变潜热进行分析, 温度变化范围为20−80℃, 升温速率10℃/min, 氮气气氛; 用Netzsch LFA-457激光法导热分析仪对复合相变储热材料的热扩散系数进行测定, 试样尺寸8 mm×8 mm×2 mm, 测试温度23℃, 使用红外检测器进行非接触式的样品表面温升信号测试。

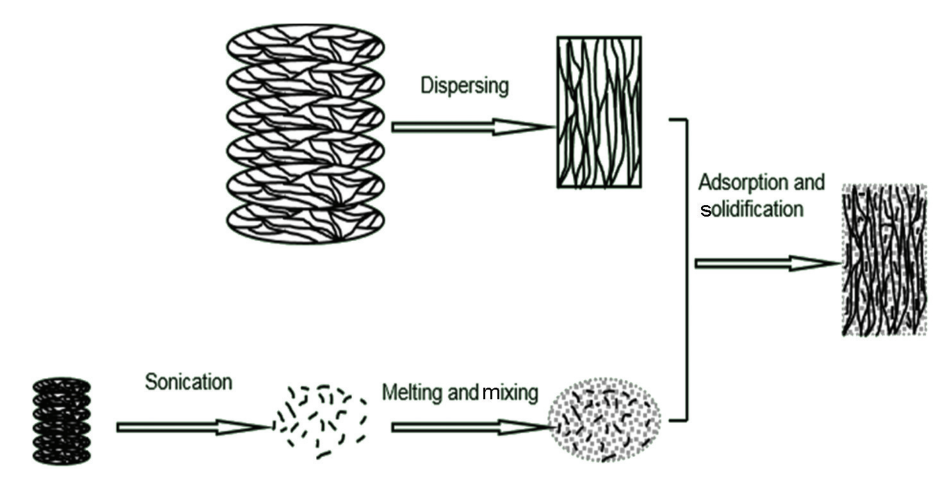


图1 制备EG/石蜡复合相变储热材料流程示意图
Fig.1 Preparation process diagram of EG / paraffin composite PCMs

表1 大粒径膨胀石墨与小粒径膨胀石墨比例
Table 1 Mass ratio of EG-1 and EG-2

Sample	PC-0	PC-1	PC-3	PC-5	PC-7	PC-10
EG-1 (<80 mesh)	10%	9%	7%	5%	3%	0
EG-2 (>200 mesh)	0	1%	3%	5%	7%	10%

2 结果和讨论

2.1 大小粒径膨胀石墨物相和形貌特征

按GB10698-89测定本实验制备的EG在特定温度下的膨胀容积，测得EG-1和EG-2的膨胀容积分别为260和57 mL/g。可以看出，EG-1膨胀容积远大于EG-2。

对两种EG进行XRD分析，结果如图2所示。由图2可见，EG依然保持石墨的物相。其中用大粒径石墨制得的EG-1峰宽小，说明该EG的粒径较大；同时，该样品的峰强弱，表明结晶程度低，达到了较好的膨胀效果。

对大小两种EG进行形貌分析，结果如图3所示。由图3a可以明显地观察到，大粒径的石墨经膨胀后膨胀效果好，得到较大的空隙结构，孔径大约在15–20 μm。用小粒径石墨制备的EG膨胀效果一般，空隙较小，但是有明显的层次结构(图3b)。此外，其片层直径1–10 μm，这为用大小粒径EG/石蜡的制备提供了结构上的可行性。

2.2 复合相变储热材料的X射线衍射分析

对EG、石蜡、复合相变储热材料进行XRD分析，结果如图4所示。从图4可见，石蜡和EG的强峰都分别出现在复合相变储热材料对应的2θ位置，且复合相变储热材料没有出现其它强峰，表明EG的引入并没有影响到石蜡的晶体结构。由此可见，石蜡与EG之间主要是物理作用，没有发生化学反应生成新的物质。据此可以判断，用熔融共混法制备的石蜡/大小粒径EG复合相变储热材料仍能保持石蜡的相变储热性能和化学性质。另外还可以看出，PC-1的石蜡峰变弱，是这种比例使石蜡被EG牢牢吸附，表面没有石蜡裸露，使石蜡的峰减弱。

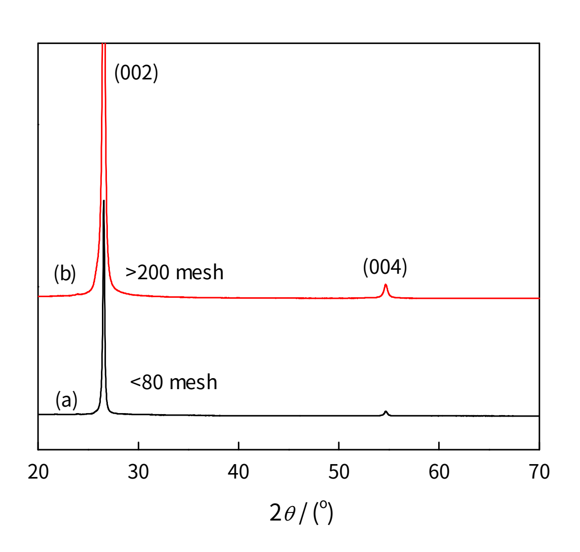


图2 两种EG的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of EG-1 (a) and EG-2 (b)

2.3 红外光谱分析

图5给出EG、石蜡、复合相变储热材料的红外光谱。从图5a可见，对于石蜡的红外吸收曲线，2900 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处为甲基、亚甲基的C—H键的伸缩振动吸收峰；1466 cm^{-1}处为甲基的不对称变形振动吸收峰，720 cm^{-1}处为亚甲基的面内摇摆振动吸收峰；对于EG-1的红外吸收曲线，3454 cm^{-1}处为O—H伸缩振动吸收峰，2918 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处为

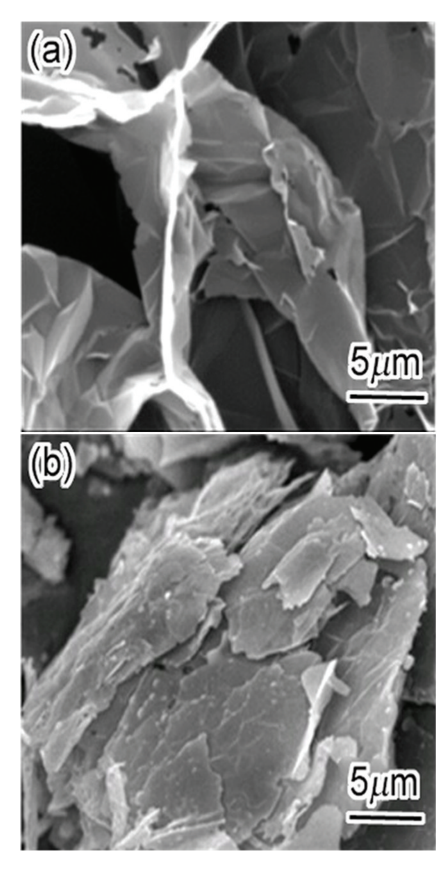


图3 两种EG的SEM像

Fig.3 SEM images of EG-1 (a) and EG-2 (b)

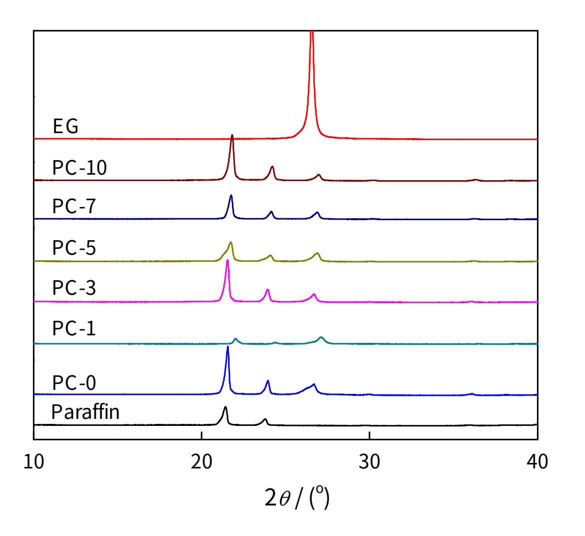


图4 EG、石蜡和复合相变储热材料的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of EG, paraffin and composite PCMs

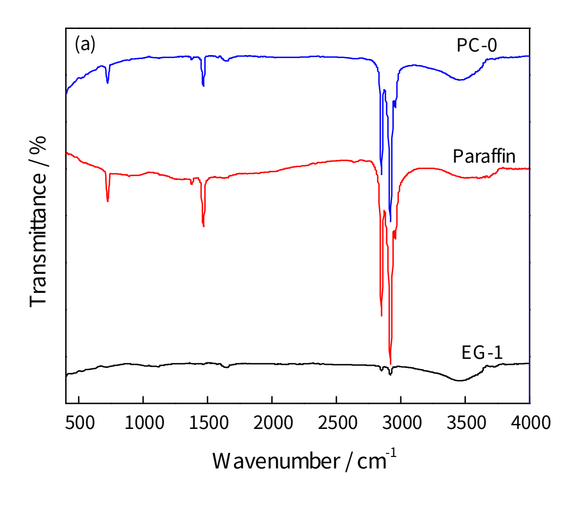
甲基、亚甲基的C—H键的伸缩振动吸收峰; 1653 cm^{-1}处为C=C伸缩振动吸收峰, 1117 cm^{-1}处为C—O伸缩振动吸收峰, 720 cm^{-1}处为亚甲基的弯曲振动吸收峰。对于石蜡/EG的红外吸收曲线, 2900、2850、1466和720 cm^{-1}处明显具有石蜡的特征吸收峰, 其余为EG的特征吸收峰。图谱中没有新的吸收峰, 表明制备的复合相变储热材料中没有新的基团生成。石蜡和EG间仅为物理插层或嵌合关系, 两者之间主要是分子间作用力, 没有发生化学反应导致新的物质生成[17]。这与上面的XRD分析结果一致。根据图5b分析小粒径EG的添加量对复合相变储热材料的影响。可以看出, 随着小粒径EG添加量的增加相应的峰强度提高, 表明小粒径EG含量的增加导致对石蜡的吸附效果变差。在EG总量固定的情况下, 随着小粒径EG含量的增加石蜡的峰强凸显出来。

2.4 复合相变储热材料的扫描电镜分析

图6给出了复合相变储热材料的形貌。由图6a, b可见, EG-1吸附石蜡后仍然保持原来疏松多孔的蠕虫状形态, 石蜡被均匀的吸附在EG-1孔道中。从图6c, d可见, PC-1吸附效果好, EG-2片层表面吸附着石蜡夹在EG-1片层间, EG-1未被石蜡完全包覆, 说明这种比例制备的复合相变储热材料插层效果好, 石蜡充分利用了大小粒径EG的镶嵌式结构空间。从图6e, f可见, EG-2与石蜡制得的复合相变储热材料, 表面有过多石蜡未被吸附。

2.5 复合相变储热材料吸附效果分析

称取0.6 g的复合相变储热材料压制成型, 将其置于滤纸上, 在67℃烘箱中放置0.5 h, 观察石蜡的渗漏现象, 如图7所示。由图7可见, 随着EG-2添加



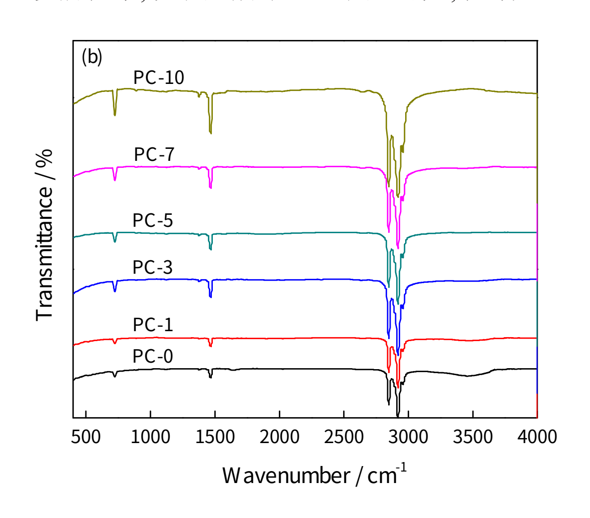


图5 石蜡、EG和复合相变储热材料的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of paraffin, EG and composite PCMs

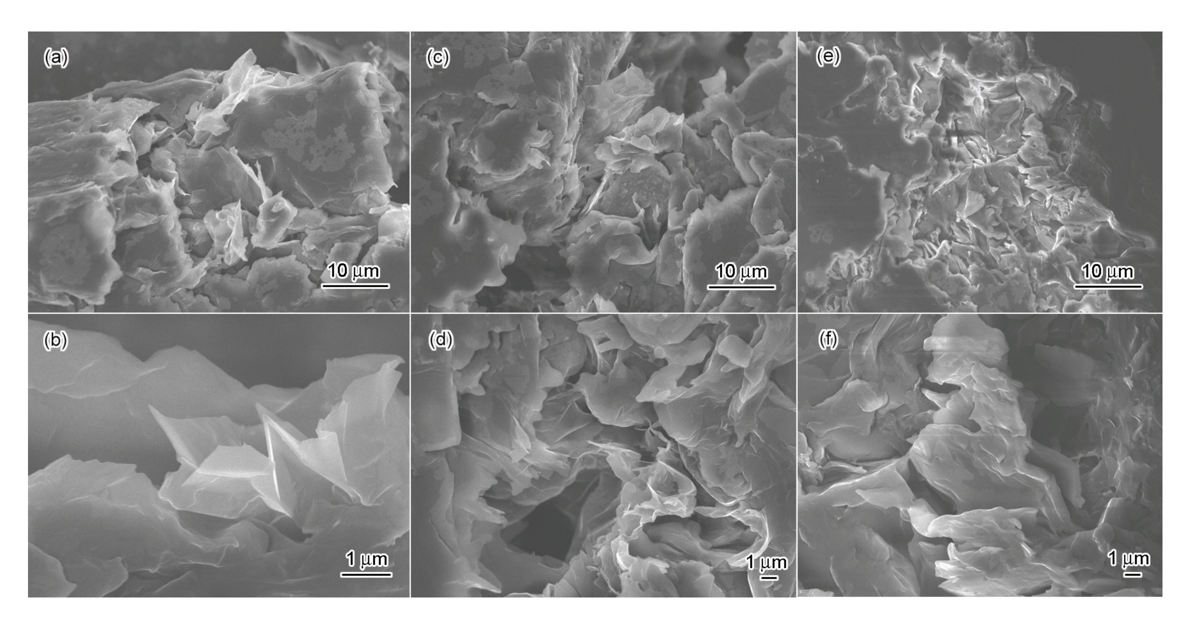


图6 复合相变储热材料的SEM像

Fig.6 SEM images of composite PCMs, (a, b) PC-0, (c, d) PC-1, (e, f) PC-10

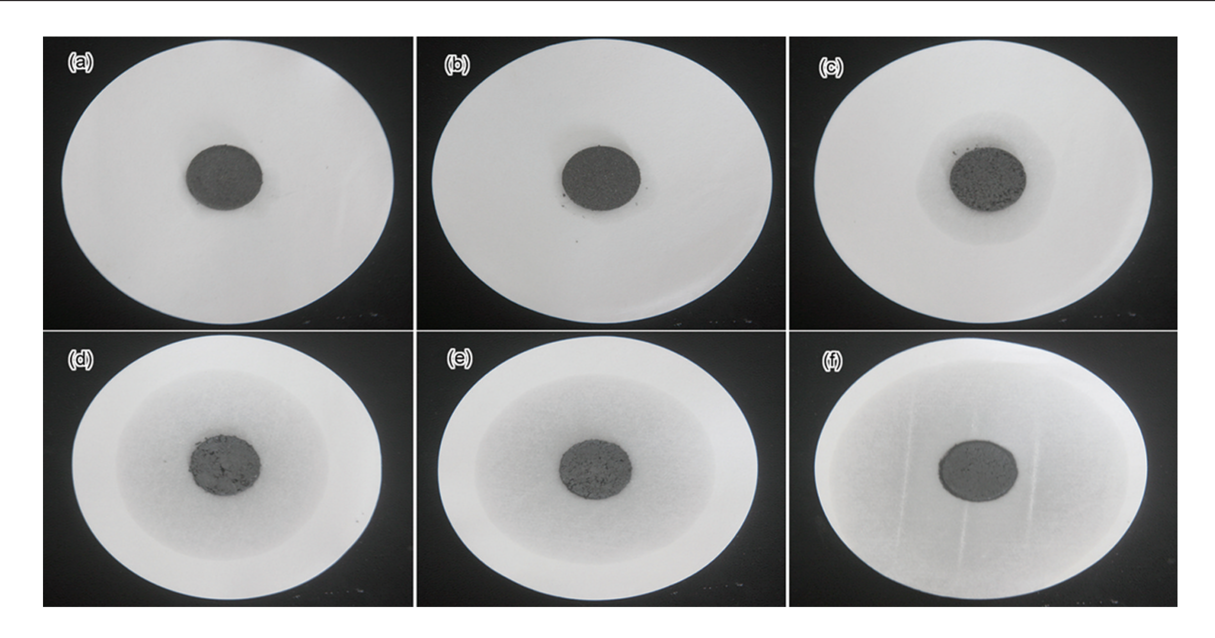


图7 复合相变储热材料的吸附性能

Fig.7 Adsorption property of composite PCMs, (a) PC-0, (b) PC-1, (c) PC-3, (d) PC-5, (e) PC-7, (f) PC-10

量的增多, 复合相变储热材料在滤纸上出现的渗透圆的直径不断增加。这表明, 样品的渗漏现象逐渐明显, 热稳定性逐渐变差。而PC-0, PC-1无渗透现象, 表明添加10%的EG-2与EG-1配合形成的镶嵌网络对石蜡的吸附效果好, 制备的复合相变储热材料热稳定性好。

2.6 石蜡及复合相变储热材料热扩散系数分析

对石蜡和复合相变储热材料进行热扩散分析, 如图8所示。由图8可见, 石蜡的热扩散系数是 0.086×10^{-6} m²/s, 添加EG后复合相变储热材料的热扩散系数显著提高。且随着EG-2添加量的增加, 复合相变储热材料的热扩散系数先增大后减小。PC-1的热扩散系数最大, 达到 1.964×10^{-6} m²/s, 比石蜡提高22倍。这表明, 添加10%的EG-2时, 石蜡充分利用大小粒径EG的空间镶嵌结构, 正是这种结构使热量得以迅速扩散。

2.7 石蜡和复合相变储热材料的DSC分析

对石蜡和复合相变储热材料进行DSC分析, 结果如图9所示。由图9可见, 石蜡除了固-液相变外, 在低于其熔融温度存在固-固相变。固-固相变温度为35.15℃, 固-液相变温度为51.32℃。复合相变储热材料出现类似于石蜡的熔融曲线。复合相变储热材料的相变潜热在145 J/g左右, 近似等于石蜡的相变潜热与质量分数的乘积。表2表明, 复合相变储热材料PC-0和PC-10的相变温度较纯石蜡略有降低, 而PC-1的相变温度略有升高。据Radhakrishnan[18, 19]提出的理论, 相变材料与多孔介质复合后, 其相变温度与相变材料和多孔介质之间的相互作用力成正

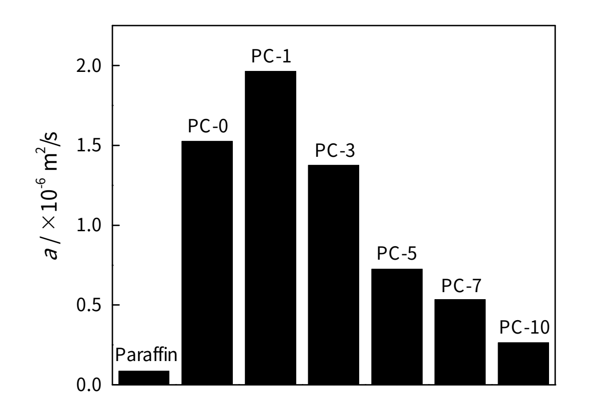


图8 石蜡和复合相变储热材料的热扩散率

Fig.8 Thermal diffusivity of paraffin and composite PCMs

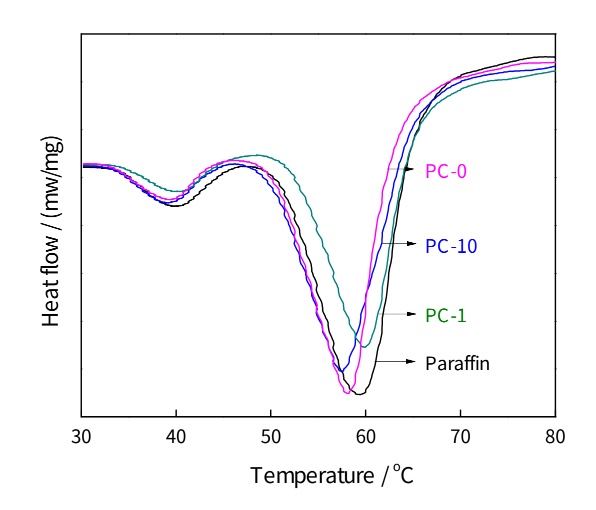


图9 石蜡和复合相变储热材料的DSC曲线

Fig.9 DSC curves of paraffin and composite PCMs

比。由于石蜡与EG是通过物理作用力结合, 两者之间的作用力很小, 故复合相变储热材料的熔点呈下降趋势。相反, 文献[20]用克拉佩龙方程解释孔

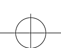


表 2 石蜡和复合相变储热材料的相变潜热和相变温度

Table 2 Latent heats and phase change temperatures (T_m) of paraffin and composite PCMs

Sample	Latent heat/(J/g)	Solid-solid T_m/℃	Solid-liquid T_m/℃
Paraffin	160.5	35.15	51.32
PC-10	144.8	35.04	50.95
PC-1	144.2	36.59	51.45
PC-0	145.2	35.01	50.41

结构对相变行为的影响: 在封闭孔结构中的相变材料熔融时其体积发生变化, 受到EG孔隙的约束产生附加应力, 导致压力增加, 温度随之相应升高。由于这两种影响完全相反的因素的综合作用, 石蜡/EG复合相变储热材料的相变温度变化较小。对于PC-1, 其相变温度较之石蜡略有升高, 原因是EG大小粒径配比合适, 与石蜡的相互作用力强, 其孔隙结构封闭率更高, 致使PC-1复合相变储热材料的相变温度升高, 即大小粒径EG之间紧密结合, 导致热扩散系数增大, 这与上面热扩散系数分析结论一致。

3 结　论

用熔融共混法制备复合相变储热材料, 石蜡与膨胀石墨之间主要是物理作用, 没有发生化学反应。用不同比例大小粒径膨胀石墨制备的复合相变储热材料, 其相变潜热和相变温度相近。复合相变储热材料的相变潜热平均为145 J/g, 与对应质量分数下的石蜡相变潜热相当。固定石蜡质量分数为90%, 大小粒径膨胀石墨为10%, 其比例为9∶1时, 复合相变储热材料固-液相变时未见有液态石蜡的渗出。其热扩散系数最大, 为1.964 ×10^{-6} m^2/s, 比石蜡提高了22倍, 这有利于相变储热材导热性能的提高。

参 考 文 献

1 ZHANG Yinping, HU Hanping, KONG Xiangdong, *Phase Change Thermal Storage - Theory and Application* (Hefei, China University of Technology Press, 1996)p.339
(张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 相变储热——理论与应用(合肥, 中国科技大学出版, 1996)p.339)

2 K. Pielichowska, K. Pielichowski, Phase change materials for thermal energy storage, Progress in Materials Science, **65**, 67(2014)

3 ZHANG Helei, FANG Xiande, ZHAO Yingjie, Progress in phase change materials and technologies, Materials Review, **28**(13), 26(2014)
(张贺磊, 方贤德, 赵颖杰, 相变储热材料及技术的研究进展, 材料导报, **28**(13), 26(2014))

4 DAI Qin, ZHOU Li, ZHU Yue, HUANG Fei, Research progress in improving thermal conductivity of paraffin PCM, Contemporary Chemical Industry, **43**(7), 1257(2014)
(戴　琴, 周　莉, 朱　月, 黄　飞, 改善石蜡相变材料导热性能的研究进展, 当代化工, **43**(7), 1257(2014))

5 R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, K. Schwarzer, Heat transfer enhancement in a latent heat storage system, Solar Energy, **65**(3), 171(1999)

6 S. Wu, D. Zhu, X. Zhang, J. Huang, Preparation and melting/freezing characteristics of Cu/paraffin nano-fluid as phase-change material (PCM), Energy & Fuels, **24**(3), 1894(2010)

7 S. Wu, D. Zhu, X. Li, Thermal energy storage behavior of Al_2O_3-H_2O nanofluids, Thermochimca Acta, **483**(1), 73(2009)

8 ZHANG Qiuxiang, CHEN Jianhua, LU Hongbin, TANG Wei, LU Yu, GAO Yangzhi, Preparation and properties of fine particle size of paraffin microcapsule phase change materials, Chemical Journal of Chinese Universities, **35**(10), 2258(2014)
(张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 唐　伟, 陆　玉, 高扬之, 细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能, 高等学校化学学报, **35**(10), 2258(2014))

9 ZHAO Mingwei, ZUO Xiaoqing, YANG Munan, WANG Jun, Thermal storage and release properties of aluminum foam — paraffin composite phase change materials, Journal of Functional Materials and Devices, **18**(5), 391(2013))
(赵明伟, 左孝青, 杨牧南, 王　俊, 泡沫铝-石蜡复合相变材料的蓄放热性能研究, 功能材料与器件学报, **18**(5), 391(2013))

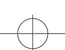
10 M Li, Z Wu, H Kao, J Tan, Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material, Energy conversion and management, **52**(11), 3275(2011)

11 ZHANG Xiurong, ZHU Dongsheng, GAO Jinwei, WU Shuying, Study on thermal properties of graphite/paraffin composites as phase change heat storage material, Chinese Journal of Materials Research, **24**(3), 332(2010)
(张秀荣, 朱冬生, 高进伟, 吴淑英, 石墨/石蜡复合相变储热材料的热性能研究, 材料研究学报, **24**(3), 332(2010))

12 LIU Guoqin, LAI Qi, LI Yufeng, Effect of graphite granularity on the pore structure, Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), **44**(1), 141(2007)
(刘国钦, 赖　奇, 李玉峰, 石墨粒度对膨胀石墨孔隙结构的影响, 四川大学学报: 自然科学版, **44**(1), 141(2007))

13 L. Xia, P. Zhang, R. Z. Wang, Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material, Carbon, **48**(9), 2538(2010)

14 HU Xiaodong, GAO Xuenong, LI Delun, CHEN Siting, Performance of paraffin/expanded graphite composite phase change materials, CIESC Journal, **64**(10), 3831(2013)
(胡小冬, 高学农, 李得伦, 陈思婷, 石蜡/膨胀石墨定形相变材料的性能, 化工学报, **64**(10), 3831(2013))



15 A. Sari, A. Karaipekli, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, Applied Thermal Engineering, **27**(8), 1271(2007)

16 DU Cheng, LI Zhen, FENG Li, LU Jingyu, WANG Zengkui , The study of structural features of no-sulfur expanded graphite prepared by microwave , Initiators & Pyrotechnics, (4), 9(2009)
(杜 城, 李 珍, 冯 力, 吕净宇, 王增奎, 微波法制备无硫膨胀石墨结构特征研究, 火工品, (4), 9(2009))

17 ZHOU Jianwei, WANG Chubei, CHU Liangliang, Preparation and thermo-physical properties of paraffin /graphene oxide composite phase change materials, Speciality Petrochemicals, **30**(2), 51(2013)
(周建伟, 王储备, 褚亮亮, 石蜡/氧化石墨烯复合相变材料的制备及其热物理性能, 精细石油化工, **30**(2), 51(2013))

18 R. Radhakrishnan, K.E. Gubbins, Free energy studies of freezing in slit pores: an order-parameter approach using Monte Carlo simulation, Molecular Physics, **96**(8), 1249(1999)

19 R. Radhakrishnan, K. E. Gubbins, A. Watanabe, K. Kaneko, Freezing of simple fluids in microporous activated carbon fibers: comparison of simulation and experiment, The Journal of chemical physics, **111**(19), 9058(1999)

20 ZHANG Dong, WU Keru, Tuning effect of porous structure on phase changing behavior of organic phase changing matters, Journal of Tongji University: Natural Science, **32**(9), 1163(2004)
(张 东, 吴科如, 孔结构对有机相变物质相变行为的调节作用, 同济大学学报: 自然科学版, **32**(9), 1163(2004))

